

MIKROPRZESZŁOŚĆ

Badania specjalistyczne w archeologii



pod redakcją
Aldony Kurzawskiej i Iwony Sobkowiak-Tabaki



WYDZIAŁ
ARCHEOLOGII

MIKROPRZESZŁOŚĆ

Badania specjalistyczne w archeologii

pod redakcją

Aldony Kurzawskiej i Iwony Sobkowiak-Tabaki

Poznań 2021

Mikroprzeszłość
Badania specjalistyczne w archeologii

Recenzje:
dr hab. Maria Lityńska-Zajac, prof. IAE PAN
dr hab. Marek Nowak, prof. UJ

Redakcja:
Aldona Kurzawska
Iwona Sobkowiak-Tabaka

Opracowanie techniczne i skład komputerowy:
Bartłomiej Gruszka

Korekta językowa:
Agnieszka Gruszka

Projekt okładki i rycin poprzedzających rozdziały:
Przemysław Matejko

ISBN: 978-83-946591-8-9

<https://doi.org/10.14746/WA.2021.1.978-83-946591-8-9>

Monografia jest dostępna online w Repozytorium Uniwersytetu im A. Mickiewicza w Poznaniu
<https://repozytorium.amu.edu.pl/>

Wydział Archeologii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Publikacja dofinansowana z Projektu Wydziału Archeologii nr DEC/19/WArch/2021

Copyright by Faculty of Archaeology Adam Mickiewicz University in Poznań and authors

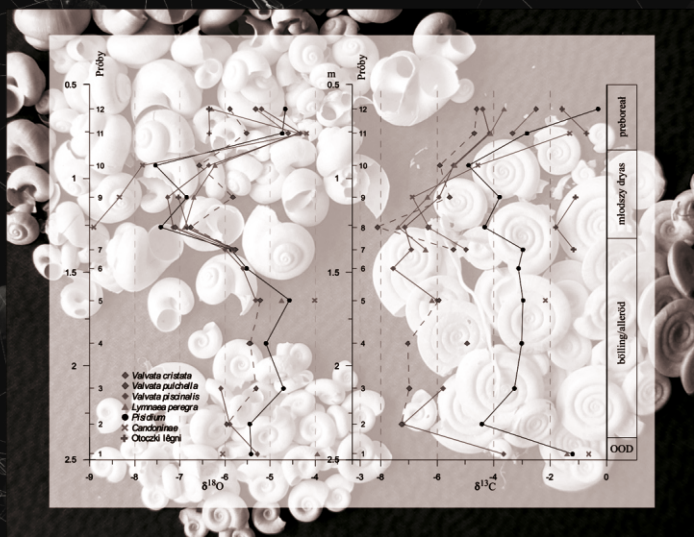
Poznań 2021

Nakład:
200 egz.

SPIS TREŚCI

Przedmowa	5
Andrzej Michałowski	
Wprowadzenie	7
Aldona Kurzawska, Iwona Sobkowiak-Tabaka	
Palinologia	13
Piotr Kołaczek, Monika Karpińska-Kołaczek, Sambor Czerwiński, Katarzyna Marcisz, Mariusz Lamentowicz	
Archeobotanika	31
Magdalena Moskal-del Hoyo	
Dendroarcheologia	67
Henryk P. Dąbrowski	
Mikroskamieniałości okrzemkowe	89
Monika Rzodkiewicz	
Wioślarki	115
Izabela Zawiska	
Archeoentomologia	131
Marcin Kadej, Szymon Konwerski, Agata Hałuszko	
Archeomalakologia	155
Aldona Kurzawska	
Izotopy stabilne węgla ($\delta^{13}\text{C}$) i tlenu ($\delta^{18}\text{O}$) w archeomalakologii	181
Karina Apolinarska	
Archeozoologia	199
Jarosław Wilczyński	

Antropologia fizyczna	219
Dorota Lorkiewicz-Muszyńska, Julia Sobol, Wojciech Kociemba, Anna Hyrchała, Mariusz Glapiński	
Archeogenetyka	249
Maciej Chyleński	
Mikromorfologia	277
Karolina Leszczyńska, Michał Jankowiak	
Petroarcheologia	297
Piotr Gunia, Ewa Lisowska	
Surowce krzemionkowe – możliwości badań	315
Iwona Sobkowiak-Tabaka	
Traseologia	333
Katarzyna Pyżewicz	
Ceramika – badania petroarcheologiczne	353
Piotr Gunia, Marta Krueger, Ewa Lisowska	
Ceramika – badania osadów organicznych wnętrza naczyń	367
Marta Krueger	
Tekstylnia	387
Maria Cybulska, Anna Drązkowska	
Archeometalurgia	407
Marcin Biborski, Mateusz Biborski	
Mikroskopy stosowane w archeologii	431
Piotr Gunia, Ewa Lisowska, Aldona Kurzawska	
Ręczny spektrometr fluorescencji rentgenowskiej (XRF) w archeologii	443
Michał Krueger	
Wykaz autorów	451



Izotopy stabilne węgla ($\delta^{13}\text{C}$) i tlenu ($\delta^{18}\text{O}$) w archeomalakologii

Karina Apolinarska

WSTĘP

Małże (gromada Bivalvia) i ślimaki (gromada Gastropoda) są najpowszechniej występującymi obecnie na Ziemi przedstawicielami mięczaków (typ Mollusca). Zamieszkują szerokie spektrum środowisk wodnych, a ślimaki występują również w środowisku lądowym. Skład gatunkowy subfosylanych zespołów mięczaków pochodzących z naturalnie nagromadzonych osadów może stanowić cenne archiwum wiedzy o środowisku współczesnych im ludzi (Kurzawska, w tym tomie). Muszle mięczaków znajdowane na stanowiskach archeologicznych stanowią również źródło informacji o życiu człowieka w przeszłości, jego zwyczajach czy preferencjach żywieniowych (Kurzawska, w tym tomie).

Uzupełnieniem analizy malakologicznej w badaniach archeologicznych jest analiza izotopowa węglanowych muszli mięczaków. Opiera się ona na określeniu proporcji pomiędzy ciężkimi i lekkimi izotopami węgla $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}$) i tlenu $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}$) w aragonicie bądź kalcycie budującym muszlę. Proporcje te są zmienne i zależą od wielu czynników środowiskowych, które szczegółowo zostały scharakteryzowane poniżej. Wykorzystanie analizy izotopowej muszli mięczaków słodkowodnych w badaniach archeologicznych jest wieloaspektowe. Analizy izotopowe muszli w profilach osadów są jednym ze wskaźników

warunków środowiskowych oraz ich zmienności w czasie (Apolinarska i Hammarlund 2009; Szymanek 2016), co stanowi tło środowiskowe dla badań warunków życia dawnych ludzi. Wartości izotopów węgla i tlenu zapisane w kolejnych przyrostach muszli dostarczają informacji o sezonowej zmienności warunków środowiskowych (Schöne i Fiebig 2009; Schöll-Barna i in. 2012), a także są wykorzystywane w celu ustalenia czasu zbioru muszli (Mannino i in. 2003). Na podstawie składu izotopowego muszli można również określić przybliżone źródło ich pochodzenia (Apolinarska i Kurzawska 2020).

HISTORIA BADAŃ

Pierwsze analizy składu izotopowego biogenicznych węglanów przeprowadzone zostały we wczesnych latach 50. ubiegłego stulecia (Urey i in. 1951; Epstein i in. 1953; Epstein i Lowenstam 1953). Od samego początku badania te skupiały się głównie na organizmach morskich. Zagadnienie zawartości izotopów tlenu i węgla w muszlach słodkowodnych mięczaków oraz jego implikacje paleośrodowiskowe i paleoklimatyczne podejmowali m.in. Clayton i Degens (1959), Keith i Weber (1964), Stuiver (1970), Fritz i Poplawski (1974), Abell (1982). Od początku lat 90. XX w. nastąpił

zdecydowany wzrost zainteresowania składem izotopowym muszli mięczaków słodkowodnych jako źródłem informacji paleośrodowiskowych i paleoklimatycznych. Muszle słodkowodnych małży były badane m.in. przez Böttger i in. (1998), Hammarlund i in. (1999); Zanchetta i in. (1999); von Grafenstein i in. (2000), Schöne i in. (2004). Analizy składu izotopowego muszli słodkowodnych ślimaków, z których większość zamieszkuje głównie obszary o klimacie umiarkowanym, przeprowadzali m.in. Hammarlund i Buchardt (1996), Böttger i in. (1998), Yu (2000), Jones i in. (2002), Hammarlund i in. (2003), Baroni i in. (2006), Apolinarska i Hammarlund (2009), Szymanek (2014). Ponadto badania obejmowały również analizy związku składu izotopowego skorupki współczesnych mięczaków ze składem izotopowym wody w celu sprawdzenia, na ile wiernie skład izotopowy muszli poszczególnych gatunków mięczaków rejestruje warunki środowiskowe podczas wzrostu muszli (von Grafenstein i in. 1999; Wurster i Patterson 2001; Kaandorp i in. 2003; Shanahan i in. 2005; Verdegaal i in. 2005; Apolinarska i in. 2016; Apolinarska i Pełechaty 2017).

CZYNNIKI KONTROLUJĄCE SKŁAD IZOTOPOWY MUSZLI MIĘCZAKÓW SŁODKOWODNYCH

Poprawna interpretacja wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ zapisanych w muszlach mięczaków wymaga dobrej znajomości czynników kontrolujących skład izotopowy muszli. Węgiel wbudowany w strukturę mineralną muszli pochodzi z rozpuszczonego w wodzie nieorganicznego węgla (ang. *dissolved inorganic carbon*, DIC) oraz z pożywienia (McConnaughey i Gillikin 2008). W przypadku taksonów wodnych udział węgla pochodzącego z pożywienia jest ograniczony i stanowi około 10% (McConnaughey 1989). Atomy tlenu wbudowywane w muszlę pochodzą z wody, jednakże $\delta^{18}\text{O}$ muszli kontrolowane jest również przez temperaturę wody (Leng i Marshall 2004). Kiedy muszla wytrącana jest w izotopowej równowadze z wodą, jej $\delta^{18}\text{O}$ obniża się o 0,24‰ na każdy stopień Celsjusza wzrostu temperatury wody (Craig 1965). Zatem skład izotopowy muszli mięczaków słodkowodnych jest odzwierciedleniem składu izotopowego DIC, wody oraz temperatury wody w zbiorniku, w którym mięczak żył.

W mniejszym stopniu zależy on od składu izotopowego pożywienia. Ponieważ mięczaki tworzą swoje muszle poprzez akrecję, tj. dodając kolejne przyrosty do krawędzi muszli, proporcja izotopów obu pierwiastków zapisana w kolejnych przyrostach muszli zmienia się w odpowiedzi na zmiany warunków środowiskowych oraz zmiany źródła pożywienia (preferencji żywieniowych w czasie życia mięczaka). Owa zmienność właśnie jest cennym źródłem informacji w badaniach paleośrodowiskowych.

Na wartości izotopowe muszli wpływ ma również wiele czynników związanych z biologią i ekologią mięczaków. Jednym z nich jest habitat, tj. mikrośrodowisko, w którym mięczak żyje (Leng i Marshall 2004). Muszle powstające w dobrze natlenionej, przypowierzchniowej warstwie wody, np. tworzone przez organizmy żyjące na roślinach wodnych, wykazują inne wartości izotopów tlenu i węgla niż muszle tworzone przez gatunki zamieszkujące dno zbiornika, a w szczególności te zagrzebujące się w osadzie jak małże z rodzaju *Pisidium* (Hammarlund i in. 2003; Apolinarska i in. 2016). Ponadto istotny jest również okres w trakcie roku, podczas którego mięczak buduje muszlę (Leng i Marshall 2004). Uzależniony jest on od gatunku oraz od czynników środowiskowych, głównie klimatu. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{13}\text{C}$ otrzymane podczas analizy całych muszli mięczaków pozwalają na uzyskanie uśrednionych danych obejmujących okres wzrostu danego osobnika, z naciskiem na czas najbardziej intensywnego wzrostu. Nie są to wartości średnie roczne (Apolinarska i Pełechaty 2017).

Na skład izotopowy muszli mogą mieć wpływ czynniki fizjologiczne, tzw. *vital effects*, kontrolowane przez mięczaka, w wyniku których skład izotopowy muszli jest odmienny od wartości spodziewanych, wynikających z wytrącania w izotopowej równowadze z warunkami środowiskowymi. Frakcjonowanie izotopów związane z *vital effects* jest zazwyczaj stałe dla gatunku i niezależne od temperatury (von Grafenstein i in. 1999; Apolinarska i Pełechaty 2017). Podkreślić należy, że na podstawie badań aktualistycznych określono, że większość mięczaków słodkowodnych wytrąca swoje muszle w izotopowej równowadze z wodą, a zatem $\delta^{18}\text{O}$ muszli odzwierciedla $\delta^{18}\text{O}$ i temperaturę wody (Ricken i in. 2003; Dettman i in. 1999; Goewert i in. 2007; Apolinarska i Pełechaty 2017).

Wartości $\delta^{13}\text{C}$ muszli modyfikowane są zazwyczaj przez skład izotopów węgla w pożywieniu mięczaków (McConnaughey i Gillikin 2008; Apolinarśka i Pełchaty 2017). Pomimo że udział węgla pochodzącego z pożywienia jest nieznaczny, szacowany na około 10% (McConnaughey 1989), może on znacząco wpłynąć na wartości $\delta^{13}\text{C}$ muszli. W przypadku gatunków ślimaków słodkowodnych oraz małża *Dreissena polymorpha* obniżenie wartości $\delta^{13}\text{C}$ muszli w wyniku wbudowywania w jej strukturę węgla pochodzenia metabolicznego zostało określone jako charakterystyczne i stałe dla poszczególnych gatunków (Shanahan i in. 2005; Apolinarśka i in. 2016; Apolinarśka i Pełchaty 2017).

Nie bez znaczenia jest również skład mineralny muszli. W warunkach izotopowej równowagi z DIC i wodą kalcyt i aragonit, dwie mineralne odmiany CaCO_3 , wykazują odmienne wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$. $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ aragonitu jest odpowiednio o 1,7‰ i 0,6‰ wyższe względem wartości uzyskanych dla kalcytu (Tarutani i in. 1969; Romanek i in. 1992). Różnice te należy uwzględnić, porównując skład izotopowy dwóch muszli, z których jedna składa się z aragonitu, a druga z kalcytu lub porównując skład izotopowy muszli mięczaków (zwykle aragonitowych) ze składem izotopowym innych węglanów (w klimacie umiarkowanym zwykle kalcytowych) wytrącanych w środowisku słodkowodnym (Tarutani i in. 1969; Abell i Williams 1989; Leng i in. 1999; Jones i in. 2002; Apolinarśka i in. 2016).

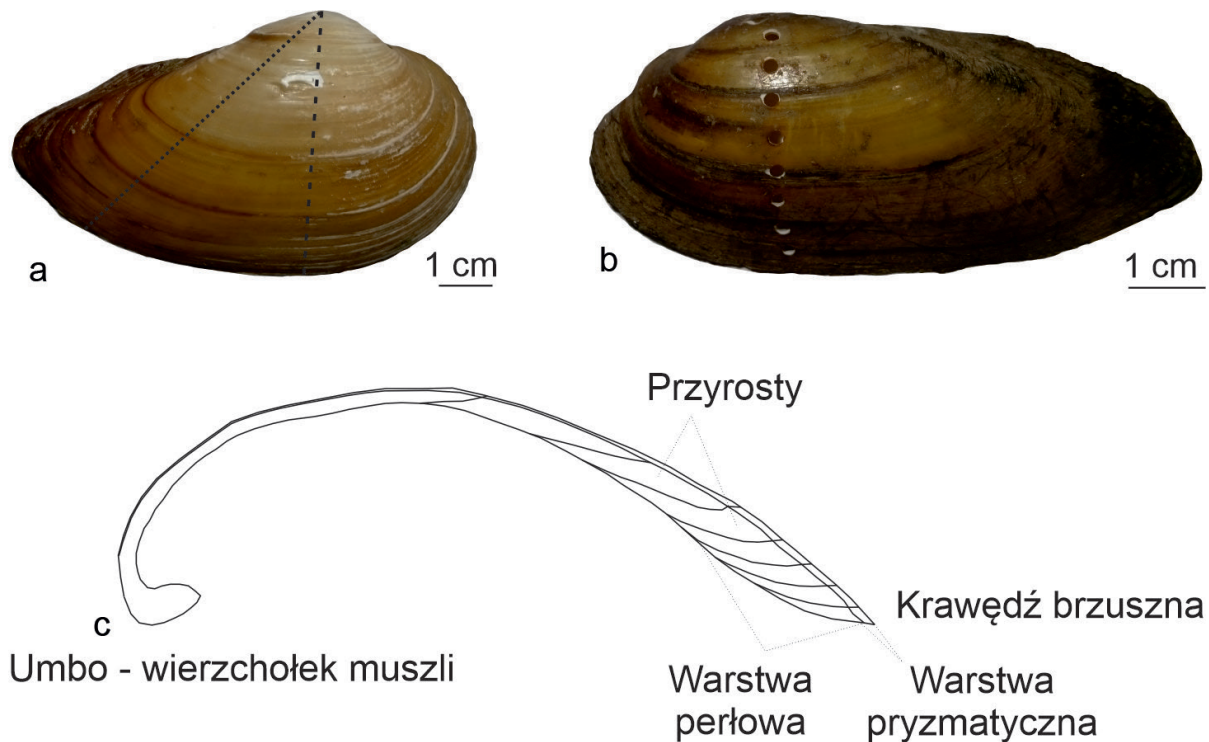
Analizie izotopowej mogą być poddane zarówno całe muszle, jak i kolejne akrecyjnie dodawane do muszli przyrosty. Analiza izotopowa całych muszli stosowana jest głównie w przypadku gatunków o małych rozmiarach, wynoszących kilka lub kilkanaście milimetrów. Uzyskany w ten sposób sygnał izotopowy odzwierciedla cały okres wzrostu muszli. W klimacie umiarkowanym obejmuje on głównie wiosnę, lato oraz wczesną jesień. Analizując skład izotopowy muszli w profilu osadów, uzyskujemy zmienność warunków środowiskowych w czasie. Analiza izotopowa w przyrostach muszli pozwala poznać zmiany składu izotopowego w trakcie wzrostu mięczaka. Stosowana jest przede wszystkim w przypadku muszli dużych, głównie małży należących do rodziny Unionidae (Schöne i in. 2004; Ricken i in. 2003), ale muszle większych ślimaków również były analizowane w ten sposób (Leng i in. 1999; Taft i in. 2014).

CHARAKTERYSTYKA METODY BADAWCZEJ

Do analizy izotopowej bardzo często używane są muszle mięczaków pochodzące z próbek, które uprzednio poddane były analizie malakologicznej, dlatego też sposób pozyskania muszli mięczaków do analizy izotopowej jest zbliżony z metodologią pobierania próbek do analizy zespołów mięczaków (Kurzawska, w tym tomie). W zależności od typu badanego osadu czy też charakteru stanowiska osad, z którego pochodzą muszle, może być pobierany za pomocą ręcznego świdra umożliwiającego uzyskanie niezaburzonej sekwencji osadów o miąższości 0,5 do 1 metra lub z odsłoneń lub wkopów, gdzie próbki osadu wraz muszlami pobierane są bezpośrednio ze ściany (Szymanek 2016; Pietruczuk i Wojciechowski 2020). Nierzadko pobierane są również całe bloki osadów (Apolinarśka i in. 2015; Kurzawska i in. 2021). W laboratorium rdzenie bądź bloki osadów najczęściej, choć nie zawsze, dzielone są na mniejsze próbki, zwykle o miąższości 1-5 cm. Następnie osad przemywany jest na sitach (o średnicy oczek: 1 mm, 0,5 mm i 0,2 mm) pod strumieniem bieżącej wody. Z tak powstałego rezydium muszle wybierane są ręcznie, w przypadku okazów o niewielkich rozmiarach – pod binokulem.

Muszle przeznaczone do analizy izotopowej powinny zostać bardzo dokładnie oczyszczone z osadu, ponieważ może on wpłynąć na uzyskane wyniki. Muszle należy dokładnie umyć, np. za pomocą pędzelka lub miękkiej szczoteczki, pod strumieniem bieżącej wody, a w razie konieczności pod binokulem. Jeżeli zachowała się zewnętrzna organiczna warstwa (periostracum), również powinna zostać usunięta. W tym celu muszle umieszczamy w 10% roztworze H_2O_2 na 24 godziny lub dłużej, jeżeli jest to konieczne. Następnie każdą muszlę kilkakrotnie przepłukujemy wodą destylowaną i suszymy w temperaturze pokojowej. Tak przygotowane muszle nie wymagają szczególnych warunków przechowywania. Można je umieścić w foliowych woreczkach, papierowych kopertkach lub plastikowych bądź szklanych pojemniczkach.

Przed przystąpieniem do analizy izotopowej sprawdzeniu powinien zostać poddany stan zachowania muszli. W pierwszej kolejności podczas wybierania okazów do analiz izotopowych wykluczone powinny być te, na których widoczne są ślady



Ryc. 1. Sposoby opróbowania muszli małży na potrzeby analizy izotopowej: a – Muszla *Unio tumidus* (fot. K. Apolinarska) z zaznaczonymi przykładowymi liniami wzdłuż których pobrane mogą być próby z warstwy pryzmatycznej lub muszla może zostać przecięta (porównaj ryc. 1c); b – Muszla *Unio pictorum* (fot. K. Apolinarska) opróbowana na potrzeby analizy izotopowej (Apolinarska i Kurzawska 2020); c – Przekrój przez muszę *Unio* sp. (przygotowane na podstawie Versteegh i in. 2009).

rozpuszczania. Muszle słodkowodnych mięczaków zbudowane są zazwyczaj z termodynamicznie niestabilnego aragonitu (Folk 1965; Jones i in. 2002). W trakcie procesów diagenetycznych minerał ten może zostać przekształcony w kalcyt, co prowadzi do ustalenia nowej równowagi izotopowej, zazwyczaj z wodami gruntowymi (Abell i Williams 1989). W celu sprawdzenia, czy zachowana została pierwotna aragonitowa mineralogia muszli, wybrane okazy poddajemy analizie XRD (ang. *X-ray diffraction*). Procesy diagenetyczne mogą również doprowadzić do rekrytalizacji muszli kalcytowych. W takim wypadku muszle można barwić roztworem Feigla (Kato i in. 2003), przeprowadzić analizę katodoluminescencyjną (Schöll-Barna i in. 2012) lub sprawdzić ich strukturę wewnętrzną przy zastosowaniu mikroskopii skaningowej (SEM). Muszle, które nie zostały zmienione przez procesy diagenetyczne, cechuje charakterystyczna wewnętrzna mikrostruktura (Falniowski 1990).

W przypadku analizy izotopowej całych muszli pojedyncze muszle bądź próbki złożone z większej liczby muszli należy bardzo dokładnie utrzyć w młynku agatowym, tak aby uzyskać homogeniczny

pył węglanowy. Analiza składu izotopowego kolejnych przyrostów muszli może być wykonana dwójako. Próbkę mogą zostać pobrane z zewnętrznej powierzchni muszli (Bar-Yosef Mayer i in. 2012) lub w przekroju (Çakırlar i Şeşen 2013) (ryc. 1). W obu przypadkach próbki pobiera się najczęściej wzdłuż linii maksymalnego wzrostu, od wierzchołka muszli do jej krawędzi (Mannino i in. 2011; Prendergast i Stevens 2013). Próbkę pobierane są za pomocą małej wiertarki ręcznej lub z zastosowaniem urządzenia sterowanego komputerowo, które zapewnia dużą precyzję pracy. Masa CaCO_3 potrzebna do analizy jest nieznaczna i wynosi zazwyczaj $<100 \mu\text{g}$ (Leng i Lewis 2016). Sproszkowane muszle umieszczamy w małych szczelnych pojemniczkach, np. Eppendorf o pojemności 0,5-1,5 ml, i przekazujemy do laboratorium izotopowego.

Wynikiem analizy izotopowej jest informacja o stosunku izotopu cięższego do lżejszego, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ i $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, w próbce, przedstawiona jako delta (δ), odpowiednio $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$. Wartości obliczane są za pomocą wzoru:

$$\delta = (R_{\text{próbki}}/R_{\text{standardu}} - 1) \cdot 1000,$$

gdzie R to zmierzony stosunek $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ lub $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ w próbce oraz w standardzie. W przypadku analiz izotopowych węglanów stosowany jest międzynarodowy standard V-PDB, którego wartość wynosi 0‰ (Hoefs 2015). Uzyskane wartości izotopowe są dodatnie, kiedy stosunek izotopów w badanej próbce jest wyższy względem ich stosunku w standardzie, lub ujemne, kiedy stosunek izotopów w badanej próbce jest niższy względem stosunku $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ w standardzie.

WYKORZYSTANIE ANALIZY IZOTOPOWEJ MUSZLI SŁODKOWODNYCH MIĘCZAKÓW W BADANIACH ARCHEOLOGICZNYCH

Izotopy jako tło środowiskowe

Z uwagi na duże znaczenie warunków środowiskowych oraz ich zmienności na życie człowieka badania archeologiczne bardzo często obejmują analizy naturalnych archiwów dawnego klimatu, w tym osadów jeziornych i torfowiskowych, w których zachowane są muszle mięczaków (Sobkowiak-Tabaka i in. 2018). Przydatność składu izotopowego muszli mięczaków w badaniach paleośrodowiskowych została wielokrotnie wykazana (Apolinarska i Hammarlund 2009; Szymanek i in. 2016).

Czynniki wpływające na zmienność składu izotopowego wód słodkich w czasie

Jak wspomniano we wstępie, skład izotopowy muszli mięczaków jest odzwierciedleniem składu izotopowego DIC ($\delta^{13}\text{C}$) oraz składu izotopowego wody ($\delta^{18}\text{O}$) i temperatury wody. Każda z tych wartości uzależniona jest od czynników zewnętrznych.

Zmienność składu izotopowego DIC wynika ze zmian wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ w wodach zasilających oraz ze zmian produktywności (Leng i Marshall 2004). $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ w wodach gruntowych i powierzchniowych zmienia się w reakcji na przekształcenia szaty roślinnej, przyjmując niższe (bardziej ujemne) wartości w warunkach, gdy jest ona dobrze rozwinięta (Hammarlund i in. 1997). Z kolei wyższe (zwykle mniej ujemne) wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ w wodach dopływających do jeziora związane są z rozpuszczaniem skał węglanowych przez wody gruntowe (Leng i Marshall 2004). Zjawisko to miało

szczególne znaczenie w okresach chłodnych z niestabilnymi glebami oraz krótko po ustąpieniu lądolodu, kiedy osady nie były jeszcze związane roślinnością, znajdował się w nich natomiast materiał węglanowy, który przez rozpuszczanie lub w formie detrytycznej (rozdrobnionej) dostarczany był do zbiornika (Hammarlund i Buchardt 1996; Apolinarska i in. 2012). Ponadto, intensywny rozwój organizmów fotosyntetyzujących w jeziorze przyczynia się do wzrostu wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ w wyniku preferencyjnego wiązania izotopowo lekkiego węgla w komórkach pierwotnych producentów (McConnaughey 1989).

Zmienność składu izotopów tlenu w wodach słodkich uzależniona jest od $\delta^{18}\text{O}$ wód zasilających. Zwykle jest to głównie skład izotopowy opadów, zmieniający się wraz ze zmianami składu izotopowego źródła pary wodnej obecnej w atmosferze (głównie oceany, których skład izotopowy uzależniony jest od stopnia rozprzestrzenienia lądolodów na Ziemi) oraz ze zmianami temperatury powietrza (Cohen 2003). Dansgaard (1964) określił związek $\delta^{18}\text{O}_{\text{opadów}}$ i temperatury jako $\sim 0,2$ do $\sim 0,7\text{‰}$ na 1°C dla całego globu i zauważył, że stopień frakcjonowania wzrasta wraz z szerokością geograficzną. W Polsce $\delta^{18}\text{O}_{\text{opadów}}$ zmienia się o $+0,64 \pm 0,05\text{‰}$ na 1°C wzrostu temperatury powietrza (Duliński i in. 2001). W przypadku jezior i rzek zasilanych przez wody z topniejących lodowców bardzo istotne znaczenie ma czasowo zmienny stopień topnienia tychże (Ricken i in. 2003). Wzrost udziału tego źródła w bilansie wodnym, do którego dochodzi latem, wpływa na obniżenie wartości $\delta^{18}\text{O}_{\text{wody}}$. Podobnie jak w przypadku $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ $\delta^{18}\text{O}$ wód spływających do jeziora może być zmienione przez rozpuszczanie skał węglanowych obecnych w zlewni. W takim wypadku wody zasilające są wzbogacone w ^{18}O względem swojego pierwotnego składu, tj. $\delta^{18}\text{O}$ przyjmuje wyższe (mniej ujemne) wartości. Wynika to z faktu, iż $\delta^{18}\text{O}$ węglanów morskich wynosi $\sim 0\text{‰}$ (Hoefs 2015) z kolei $\delta^{18}\text{O}_{\text{opadów}}$ na obszarze Europy przyjmuje wartości pomiędzy -15‰ a -5‰ , natomiast na terenie Polski wynosi od -10‰ do -9‰ (Bowen i Wilkinson 2002). Analogicznie do wpływu na wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ zjawisko to miało szczególne znaczenie w okresach chłodnych z niestabilnymi glebami oraz krótko po deglacjacji (Hammarlund i Buchardt 1996; Apolinarska i in. 2012).

Duże znaczenie dla wartości izotopów węgla i tlenu ma czas retencji wody w jeziorze.

W zbiornikach zamkniętych, charakteryzujących się długim czasem wymiany wody, wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{wody}}$ wzrastają na skutek kumulującego się z czasem wiązania ^{12}C przez autotrofy i wymiany CO_2 pomiędzy atmosferą a wodą oraz ewaporacyjnego wzbogacenia wód w ^{18}O (Apolinarska i in. 2021).

Podsumowując, zapis izotopów stabilnych węgla i tlenu w muszlach mięczaków pobranych z kolejnych warstw w profilu osadów może dostarczyć informacji o: (1) nasileniu denudacji chemicznej; (2) wkroczeniu roślinności na obszar zlewni jeziora; (3) zmianach produktywności, tj. o stopniu nasilenia produktywności w zbiorniku, która może wynikać, np. ze zmian trofii; (4) zmianach temperatury wody wynikających ze zmian klimatycznych; (5) zmianach składu izotopowego opadów; (6) zmianach proporcji pomiędzy źródłami wody; (7) zmianach w czasie retencji wody w zbiorniku.

Próbki złożone z jednej czy z wielu muszli?

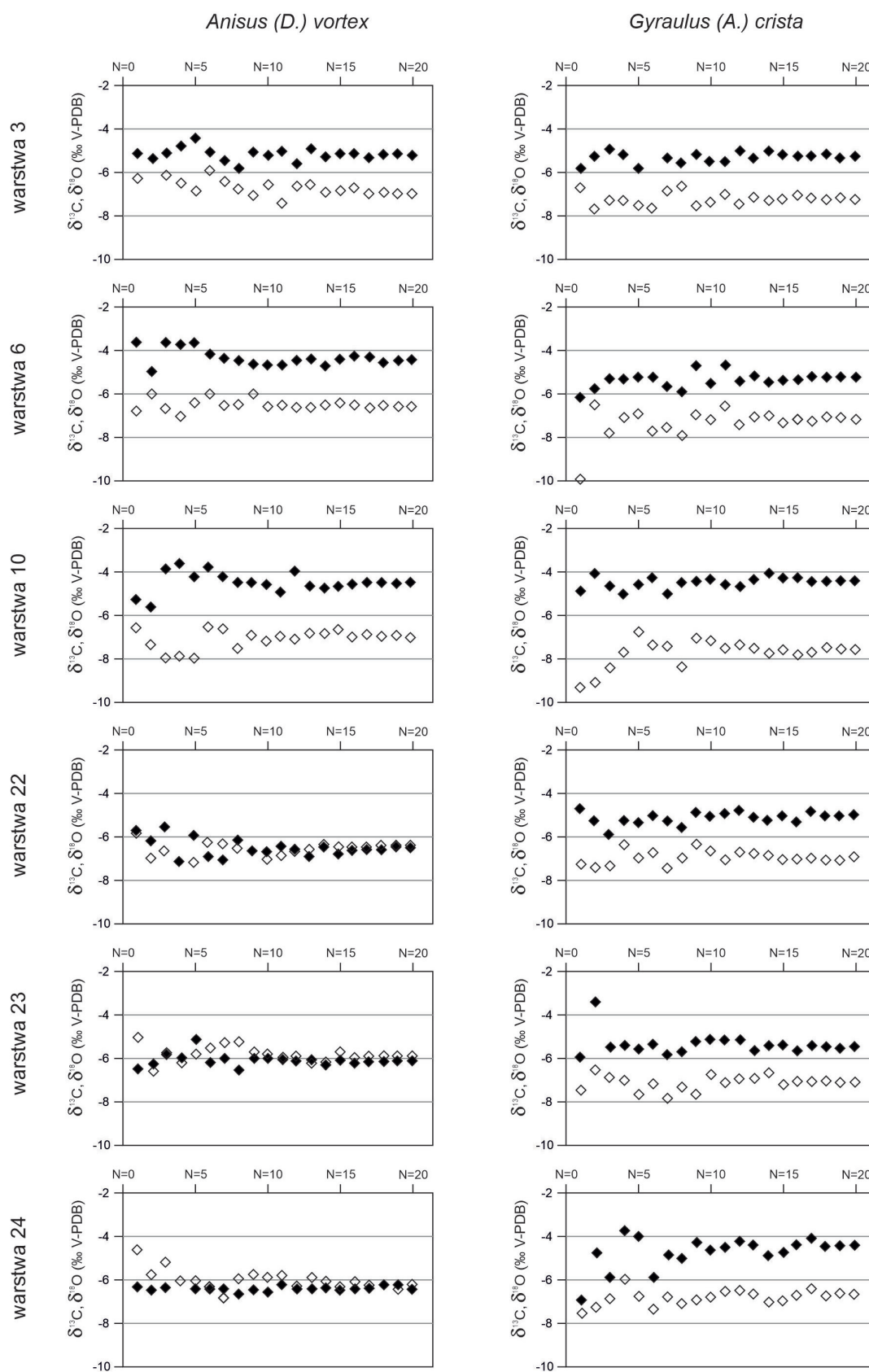
Analizując muszle mięczaków pobrane z warstwy osadów o genezie naturalnej (np. jeziornych), należy pamiętać, że warstwa ta obejmuje wiele lat depozycji. Liczba ta zależy jest od miąższości próbki, tempa depozycji osadów oraz późniejszej kompaktacji osadów. Próbka osadów jeziornych o miąższości 1 cm może odpowiadać kilku, kilkunastu lub kilkudziesięciu latom depozycji, w trakcie których warunki środowiskowe, w tym klimatyczne, ulegały zmianom. W takim wypadku skład izotopowy pojedynczej muszli (która powstawała podczas jednego roku, jak w przypadku większości ślimaków słodkowodnych (Piechocki i Wawrzyniak-Wydrowska 2016), nie będzie reprezentatywny dla badanej próbki (Escobar i in. 2010). Badania przeprowadzone przez Apolinarską i in. (2015) wykazały, że dla próbki o miąższości 1 cm liczba muszli dająca wiarygodne średnie wartości izotopów wynosi >10 (ryc. 2). Jest to liczba zmienna i może się różnić pomiędzy stanowiskami. Niejednokrotnie zdarza się, że liczebność muszli w poszczególnych próbach jest mniejsza. W takim wypadku zalecane jest poddanie analizie największej możliwej liczby muszli.

Próbki jedno- czy wielogatunkowe?

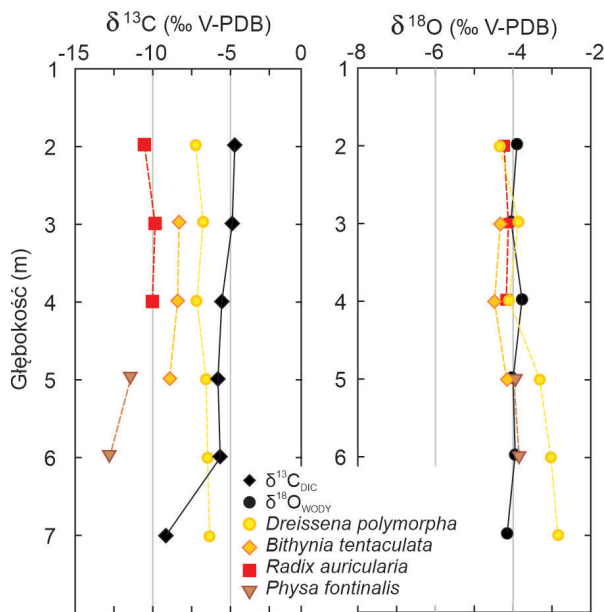
Skład izotopowy muszli mięczaków kontrolowany jest przez wiele czynników, w tym te bezpośrednio związane z gatunkiem wytrącającym muszlę, jak liczba miesięcy/lat oraz okres w trakcie roku, kiedy muszla jest tworzona, habitat – zwykle na roślinności lub na dnie, na lub w osadzie, czy preferencje odnośnie do pokarmu (McConnaughey i Gillikin 2008). Badania muszli kopalnych i współczesnych (Shanahan i in. 2005; Apolinarska i in. 2016; Apolinarska i Pełechaty 2017), w których analizy izotopowe przeprowadzono dla wielu taksonów mięczaków słodkowodnych, pokazały, że o ile skład izotopów tlenu w muszlach jest zbliżony dla różnych gatunków, to izotopy węgla różnią się znacznie, nawet o kilka promili (ryc. 3). Muszle ślimaków płucodysznych charakteryzują niższe wartości izotopów węgla względem gatunków przodoskrzelnych (Apolinarska i Pełechaty 2017). Co ważne, różnice te są stałe, tj. frakcjonowanie izotopowe jest zależne od gatunku (Apolinarska i Pełechaty 2017). Biorąc pod uwagę powyższe wyniki, analiza izotopowa muszli w profilu osadów powinna być przeprowadzana dla jednego gatunku. Jednakże w odpowiedzi na zmienność warunków środowiskowych w czasie, skład gatunkowy mięczaków w osadach również ulega zmianom. W takim wypadku analizy izotopowe przeprowadzamy dla więcej niż jednego gatunku, z tym jednakże założeniem, że część analiz robimy „na zakładkę”, tak aby rozpoznać ewentualne różnice w składzie izotopowym pomiędzy analizowanymi gatunkami oraz aby potwierdzić ich zmienność w czasie.

Izotopy jako źródło informacji o pochodzeniu muszli oraz artefaktów wykonanych z muszli

Analiza izotopowa może być wykorzystana do odtworzenia źródła pochodzenia muszli (Sakalauskaitė i in. 2019) zarówno tych, które zebrane zostały w celach konsumpcyjnych, jak i tych, które posłużyły do wykonania artefaktów, w tym ozdób złożonych z paciorków (Apolinarska i Kurzawska 2020). Na podstawie składu izotopowego zwykle łatwo jest odróżnić muszle morskie i słodkowodne (Clayton



Ryc. 2. Średnie wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ losowo wybranych muszli *Anisus vortex* i *Gyraulus crista* (oś pionowa) z sześciu warstw osadów, każda o miąższości 1 cm. Oś pozioma przedstawia liczbę muszli, których wartości zostały uśrednione. Romby pełne – $\delta^{13}\text{C}$; romby bez wypełnienia $\delta^{18}\text{O}$. Źródło: Apolinarzka i in. 2015, *Journal of Paleolimnology* 54: 305-323; oryginalny rysunek; <https://link.springer.com/article/10.1007/s10933-015-9854-2>



Ryc. 3. Wartości stabilnych izotopów węgla i tlenu w rozpuszczonym nieorganicznym węglu (DIC), w wodzie, muszlach mięczaków, węglanowych inkrustacjach i materii organicznej makrofitów. Wyraźnie widoczne są różnice w wartościach izotopów stabilnych węgla w muszlach poszczególnych gatunków mięczaków. Wartości izotopowe tlenu są zbliżone u badanych gatunków mięczaków. Źródło: Apolinarska i in. 2016, *Hydrobiologia* 768: 1-17; oryginalny rysunek; <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10750-015-2524-6>

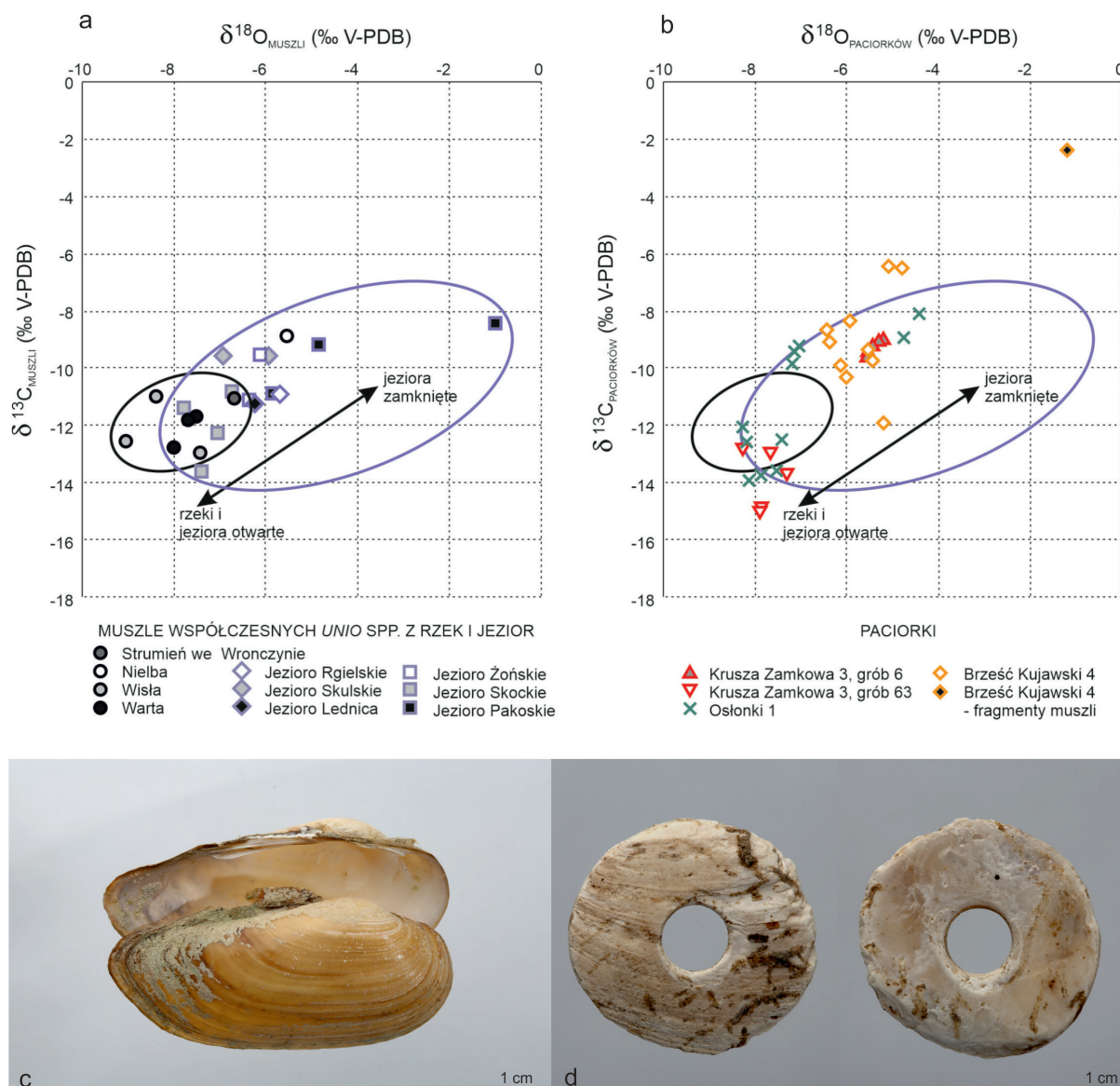
i Degens 1959; Sakalauskaitė i in 2019). Muszle mięczaków słodkowodnych są zubożone w cięższe izotopy węgla i tlenu, co wynika z różnic w składzie izotopowym pomiędzy wodami morskimi i oceanicznymi a wodami rzek i jezior (Hoefs 2015). W przypadku środowiska słodkowodnego pochodzenie muszli można określić, opierając się na różnicach w składzie izotopowym rzek oraz przepływowych i zamkniętych jezior (Leng i Marshall 2004).

Wartości wyjściowe $\delta^{18}\text{O}$ w wymienionych środowiskach są wypadkową składu izotopów stabilnych tlenu wód zasilających, tj. $\delta^{18}\text{O}$ opadów, wód powierzchniowych oraz podziemnych (Leng i Marshall 2004). Podobnie jest w przypadku wartości izotopów węgla w DIC, które zależą od wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ dostarczanego z wodami powierzchniowymi i gruntowymi. To co odróżnia te dwa środowiska i ma znaczący wpływ na skład izotopowy wody i DIC to tempo wymiany wody. W klimacie wilgotnym $\delta^{18}\text{O}_{\text{wody}}$ i $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ w rzekach jest zbliżone do wartości w wodach zasilających. W jeziorach wartości wyjściowe $\delta^{18}\text{O}$ wód zasilających oraz

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ w dopływach są modyfikowane przez ewaporację, wymianę CO_2 pomiędzy wodą a atmosferą oraz przez organizmy fotosyntetyzujące (Leng i Marshall 2004). Pierwszy z tych procesów prowadzi do wzbogacenia wody w ^{18}O , drugi i trzeci do wzbogacenia DIC w ^{13}C . Stopień wzbogacenia w cięższe izotopy obu pierwiastków wzrasta wraz z wydłużaniem się czasu retencji wody w jeziorze (Leng i Marshall 2004). Jeziora zamknięte są silnie wzbogacone w ^{13}C i ^{18}O , np. Jezioro Kierskie (Apolinarska i in. 2021), podczas gdy jeziora z aktywnym przepływem wody charakteryzują się niższymi wartościami $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{wody}}$. Izotopowo lżejsze są rzeki w klimacie umiarkowanym wilgotnym, w których wzbogacenie DIC i wody, odpowiednio, w ^{13}C i ^{18}O , jest nieznaczne z uwagi na aktywny przepływ wody. Jeziora i rzeki, w przypadku których wpływ ewaporacji jest nieznaczny, powinny odzwierciedlać skład izotopowy lokalnych opadów. Skład izotopowy wód stojących i płynących może odbiegać od spodziewanego na danym obszarze również w przypadku, gdy źródła rzeki lub dopływów są odległe, a na $\delta^{18}\text{O}$ ich wód wpływ ma efekt kontynentalizmu i/lub wysokości nad poziomem morza (Dansgaard 1964). $\delta^{18}\text{O}$ wód rzecznych lub jeziornych może przyjmować wartości znacznie niższe od $\delta^{18}\text{O}$ lokalnych opadów i wód gruntowych w przypadku wspomnianego już wcześniej zasilania wodami z lodowców górskich. Przykładowo, skład izotopowy wód w rzece Ren jest silnie uzależniony od sezonowo zmiennej dostawy wód z lodowców alpejskich (Ricken i in. 2003). Izotopowo lekkie (zubożone w ^{18}O) wody rzeczne oraz muszle żyjących w nich Unionidae obserwowane są latem (Ricken i in. 2003; Verdegaal i in. 2005).

Używając wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ do określenia pochodzenia muszli ze stanowiska archeologicznego, jej skład izotopowy porównujemy ze składem izotopowym muszli współczesnych pobranych z rzek i jezior zlokalizowanych na obszarze wokół stanowiska archeologicznego lub ze składem wód powierzchniowych (ryc. 4). O ile nie można w ten sposób wskazać konkretnego jeziora lub konkretnej rzeki, z której pochodzi muszla, to możliwe jest określenie typu zbiornika, z którego pochodzi (Apolinarska i Kurzawska 2020).

Konieczne jest jednak wzięcie pod uwagę pewnych ograniczeń opisanej powyżej metody. Zebranie porównawczego materiału muszlowego z tego samego jeziora/jezior, z którego zostały zebrane muszle



Ryc. 4. Wartości stabilnych izotopów węgla i tlenu w muszlach współczesnych małży z rodzaju *Unio* zebranych w jeziorach i rzekach centralno-zachodniej Polski (a) oraz w paciorkach wykonanych z muszli pochodzących ze stanowisk Brześć Kujawski, Oslonki i Krusza Zamkowa (b). Źródło: Apolinarska i Kurzawska 2020, *Archaeological and Anthropological Sciences* 12: 15; oryginalny rysunek; <https://link.springer.com/article/10.1007/s12520-019-00978-2>; reprodukcja za zgodą Springer Nature, numer licencji 5107650030837. *Unio pictorum* (c). Paciorek z muszli *Unio* sp., Krusza Zamkowa, st. 3, grób nr 6, widok z dwóch stron (d). Fot. M. Jórdeczka

w przeszłości, mogłoby się wydawać gwarancją bezproblemowego i jednoznacznego porównania wartości izotopowych w muszlach. Jednakże zarówno wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC'}}$ jak i wartości $\delta^{18}\text{O}_{\text{wody}}$ i temperatura wody wpływające na wartości izotopów C i O w muszlach nie są stałe. W zależności od zróżnicowania i zmienności warunków środowiskowych w czasie mogą się one zmieniać nawet o kilka promili w trakcie setek lub tysięcy lat. Zwykle jednak zmiana wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w węglanach (muszlach mięczaków,

pancerzykach małżoraczków czy mule węglanowym) powstających w środowisku słodkowodnym nie przekracza 1-2% w trakcie trwania holocenu (Piotrowska i Hałas 2009; Apolinarska i in. 2012).

Musze mięczaków żyjących w jeziorach zamkniętych lub tych o znacznie ograniczonym przepływie wody charakteryzują się trendem do wzbogacenia w ^{13}C oraz ^{18}O wraz z upływem czasu (rozumianym jako setki lub tysiące lat). Kiedy jezioro wypłyca się na skutek stopniowego wypełniania

osadami, skład izotopowy jego wód w większym stopniu zmienia się w wyniku ewaporacji (wzrost wartości $\delta^{18}\text{O}$) oraz przez preferencyjne wiązanie cząsteczek $^{12}\text{CO}_2$ przez organizmy fotosyntetyzujące, w tym makrofity, które w płytkim jeziorze pokrywają proporcjonalnie większą powierzchnię dna w porównaniu z jeziorami głębokimi. W efekcie, muszle mięczaków również zostają wzbogaczone w ^{13}C i ^{18}O .

Porównanie wartości $\delta^{13}\text{C}$ współczesnych muszli z zapisem $\delta^{13}\text{C}$ w muszlach starszych niż datowane na początek rewolucji przemysłowej, tj. przed XIX w., wymaga uwzględnienia wpływu spalania paliw kopalnych (zubożonych w ^{13}C) na spadek wartości $\delta^{13}\text{C}$ CO_2 atmosferycznego (ang. *the Suess effect*, Keeling 1979). Równoległe do stopniowo wzrastającej emisji węgla z paliw kopalnych postępowało coraz bardziej intensywne odlesianie znacznych obszarów lądów, co spowodowało dalszą emisję CO_2 zubożonego w ^{13}C do atmosfery. Łącznie pomiędzy początkiem ery przemysłowej a czasami obecnymi zaobserwowano obniżenie wartości $\delta^{13}\text{C}$ CO_2 atmosferycznego o około 2‰ (-6,5‰ około 200 lat temu i około -8,5‰ współcześnie, Rubino i in. 2013). Ponieważ CO_2 jest aktywnie wymieniany pomiędzy atmosferą a wodą, wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ulegają obniżeniu (Verburg 2007).

Możliwa jest również sytuacja, w której jeziora będące źródłem pozyskania mięczaków czy ich muszli odkrywanych na stanowiskach archeologicznych zniknęły już z krajobrazu na skutek wypełnienia osadami. Jest to zjawisko powszechne na obszarach objętych zasięgiem występowania lądolodów czwartorzędowych (Choiński 2000). W takim wypadku zebranie adekwatnego współczesnego materiału porównawczego jest niemożliwe. Sytuacja taka nie wyklucza zastosowania składu izotopowego muszli do określenia ich pochodzenia, ponieważ rzeki i jeziora na danym obszarze charakteryzują się pewnymi zakresami wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{wody}}$. Ponadto możemy posiłkować się materiałem zgromadzonym z rzek i jezior nieco bardziej oddalonych od stanowiska archeologicznego (Apolinarska i Kurzawska 2020).

Na koniec warto zauważyć, że różnice w wartościach $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ pomiędzy współczesnymi jeziorami występującymi w nieznaczej odległości od siebie mogą być większe niż zmiany wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w czasie, np. w trakcie trwania holocenu, co

jest dobrze znane z badań osadów jeziornych oraz współczesnych jezior z obszaru Polski (Piotrowska i Hałas 2009; Pronin i in. 2018; Zawiska i in. 2019).

Pomimo wymienionych powyżej czynników w istotny sposób zmieniających skład izotopowy DIC i skład izotopowy wody w rzekach i jeziorach, określenie źródła pochodzenia muszli słodkowodnych na podstawie wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ jest możliwe. Apolinarska i Kurzawska (2020) wskazały potencjalne źródła pochodzenia muszli Unionidae użytych do produkcji paciorków przez neolitycznych mieszkańców Kujaw (ryc. 4 i 5). Przede wszystkim określiły, że wartości izotopów tlenu i węgla w paciorkach zawierają się w granicach wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ współczesnych muszli *Unio* spp. zebranych z obszaru centralnej Polski, a zatem potwierdziły lokalne źródło pochodzenia muszli. Na podstawie składu izotopowego wyróżnione zostały dwie grupy paciorków – wykonane z muszli małży zebranych w rzekach i jeziorach. Paciorki pochodzące z różnych stanowisk różniły się od siebie składem izotopowym, co pozwala wnioskować o innym w każdym przypadku, i najprawdopodobniej lokalnym, źródle ich pochodzenia. Apolinarska i Kurzawska (2020) wykazały ponadto, że źródło muszli do produkcji paciorków na danym stanowisku mogło ulec zmianie w czasie, co było wyraźnie widoczne na stanowisku Krusza Zamkowa w postaci dwóch zbiorów wartości izotopowych bez części wspólnej (ryc. 4c).

Izotopy jako źródło informacji o sezonowej zmienności warunków środowiskowych

Cechą budowy szkieletów mięczaków szczególnie przydatną w badaniach paleośrodowiskowych i archeologicznych jest akrecyjne dodawanie nowych przyrostów do krawędzi muszli. Tę cechę muszli wykorzystuje sklerochronologia, która poprzez szczegółowe badania kolejnych przyrostów, w tym ich szerokości, składu chemicznego i izotopowego pozwala na uzyskanie zapisu o wysokiej rozdzielczości (Schöne i Fiebig 2009; Schöne i Gillikin 2013). Zmiany wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w przyrostach muszli (Kaandorp i in. 2003; Bar-Yosef Mayer i in. 2012; Schöll-Barna i in. 2012) odzwierciedlają sezonowe zróżnicowanie wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{wody}}$ w zbiorniku, w którym mięczak żyje. Na wartości izotopów węgla w DIC wpływają zmiany produktywności w trakcie roku, a wartości $\delta^{18}\text{O}_{\text{wody}}$ są kontrolowane przez zmienny skład

izotopowy opadów i ewaporacyjną utratę ^{18}O , głównie podczas lata (Verdegaal i in. 2005; Apolinarzka i in. 2021). Ponadto $\delta^{18}\text{O}$ muszli obniża się o 0,25‰ na każdy stopień Celsjusza wzrostu temperatury wody (Craig 1965; Kim i O’Neil 1997). Metoda ta ma zastosowanie szczególnie w przypadku gatunków dużych małży i ślimaków, w muszlach, których kolejne przyrosty są łatwe do wyróżnienia, a czas życia mięczaka niejednokrotnie obejmuje kilka lat (Leng i in. 1999; Schöne i in. 2004; Taft i in. 2014).

Wysoka rozdzielczość analiz izotopowych, którą można uzyskać, analizując kolejne przyrosty muszli, umożliwia szereg zastosowań zarówno w badaniach paleośrodowiskowych, jak i archeologicznych. Sekwencyjne analizy wartości izotopów węgla i tlenu na zewnętrznej powierzchni muszli *Unio* spp. wzdłuż linii jej maksymalnego wzrostu pozwoliły uzyskać informacje o sezonowych zmianach klimatu (temperaturze i opadach) na stanowiskach archeologicznych (Andrus 2011; Bar-Yosef Mayer i in. 2012; Leng i Lewis 2016). Analogiczne analizy muszli *Anodontites trapesialis* (Kaandorp i in. 2003) pochodzących z jezior zlokalizowanych na równi zalewowej pokazały, że skład izotopowy muszli wiernie odzwierciedla sezonowe wezbrania rzeki Amazonki. Możliwa jest zatem rekonstrukcja zmian siły wezbrań w odpowiedzi na zmiany ilości opadów. Stopień topnienia lodowców alpejskich jest jednym z najważniejszych czynników kontrolujących skład muszli małży żyjących w rzekach przez nie zasilanych, np. w Renie (Ricken i in. 2003). Zatem zmiany klimatyczne powodujące zmiany temperatury lata, a w odpowiedzi natężenie topnienia lodowców, będą odzwierciedlone w składzie izotopowym mięczaków.

Analizy punktowe nie tylko w przypadku muszli

Przeprowadzenie punktowych analiz izotopowych może mieć również zastosowanie w przypadku badań artefaktów, ponieważ pozwala na niemal bezinwazyjne pobieranie próbek (pozostałością po analizie są jedynie niewielkie otwory) i zachowanie całego przedmiotu, np. paciorka, co może mieć duże znaczenie z uwagi na jego unikatowość. Przeprowadzając analizy punktowe, należy pamiętać, że tak jak skład izotopowy muszli ulega zmianom sezonowym, tak też artefakty z nich wykonane będą się tą zmiennością charakteryzowały. W wyniku pojedynczej

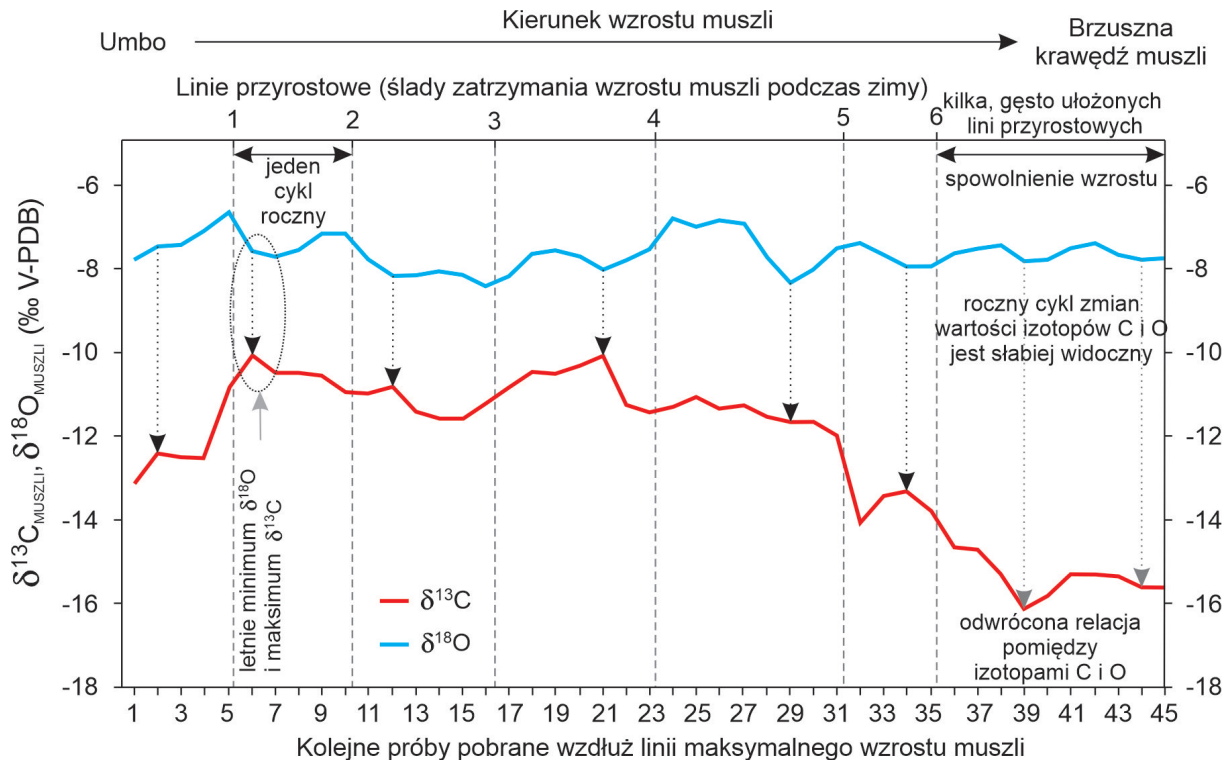


Ryc. 5. Przykład grobu, w którym odkryto paciorki dyskowate z muszli *Unio* spp. Krusza Zamkowa st. 3, grób nr 6. Fot. J. Bednarczyk

punktowej analizy uzyskamy wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ z bliżej nieokreślonego momentu w roku. Podobnie jak w przypadku punktowych analiz muszli konieczne jest wykonanie sekwencji analiz, tak aby rozpoznać zmienność wartości izotopów węgla i tlenu.

Izotopy jako źródło informacji o momencie zbioru muszli

Wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w muszlach mięczaków pochodzących ze stanowisk archeologicznych pozwalają również określić czas zbioru muszli (Maninno i in. 2003; Maninno i in. 2011, Andrus 2011; Burchell i in. 2013; Prendergast i Schöne 2017). W tym celu należy zbadać skład izotopowy muszli w najmłodszych przyrostach, stosując punktowe analizy opisane powyżej. Istotne jest, aby analiza objęła co najmniej dwa ostatnie lata wzrostu mięczaka. Pozwoli to zorientować się w zmienności wartości $\delta^{18}\text{O}$ muszli tworzonej w poszczególnych



Ryc. 6. Wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ zmierzone w zewnętrznej, pryzmatycznej warstwie muszli *Unio crassus*, od wierzchołka do brzusznej krawędzi muszli, wzdłuż linii maksymalnego wzrostu. Źródło: Kurzawska i in. 2021

porach roku i umożliwi wskazanie czasu, kiedy ostatnie przyrosty zostały dodane do krawędzi muszli. W przypadku muszli mięczaków słodkowodnych żyjących w klimacie umiarkowanym przyrosty odkładane w sezonie letnim charakteryzują się najwyższymi wartościami $\delta^{13}\text{C}$ oraz najniższymi wartościami $\delta^{18}\text{O}$, z kolei najbardziej zubożone o ^{13}C oraz najbardziej wzbogacone w ^{18}O przyrosty powstają wiosną oraz jesienią (Schöll-Barna i in. 2012; Kurzawska i in. 2021) (ryc. 6). Ta prawidłowość często nie jest zachowana w najmłodszych przyrostach dorosłych muszli, które charakteryzują się korelacją wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ (Verdegaal i in. 2005; Kurzawska i in. 2021). Zmianie tej towarzyszy stopniowy spadek wartości $\delta^{13}\text{C}$, który został wielokrotnie wykazany w muszlach małży należących do Unionidae (Dettman i in. 1999; Kaandorp i in. 2003; Geist i in. 2005; Goewert i in. 2007; Schöll-Barna i in. 2012). Jest on związany ze stopniowym wzrostem znaczenia węgla pochodzącego z pożywienia do budowy muszli (Verdegaal i in. 2005; McConnaughey i Gillikin 2008).

Analiza izotopowa kolejnych przyrostów muszli *U. crassus* ze stanowiska archeologicznego Kiekrz 35 (ryc. 6) pozwoliła określić, że mięczak

został zebrany późnym latem (Kurzawska i in. 2021). Taka interpretacja jest zgodna z obserwacjami Aldridge'a (1999), który określił, że mięso Unionidae jest niesmaczne w trakcie okresu rozrodczego, a zatem mogło stanowić źródło pożywienia późnym latem lub jesienią. Zaleca się, aby analizie izotopowej poddać kilka muszli, tak aby zweryfikować powtarzalność wyników (Mannino i in. 2003).

PODSUMOWANIE

Ponieważ skład izotopowy muszli mięczaków kontrolowany jest głównie przez czynniki środowiskowe, wartości izotopów tlenu i węgla zapisane w muszlach pochodzących ze stanowisk archeologicznych mogą stanowić cenne źródło informacji o klimacie i warunkach środowiskowych w przeszłości. To naturalne archiwum izotopowe może być źródłem informacji zarówno o długofalowych zmianach klimatycznych, jak i sezonowej zmienności warunków pogodowych, z których obie miały wpływ na funkcjonowanie człowieka w przeszłości. W przeciwieństwie do muszli

mięczaków morskich, które stanowiły przedmiot licznych analiz izotopowych, muszle mięczaków słodkowodnych doczekały się nielicznych badań składu izotopów stabilnych tlenu i węgla w opracowaniach archeologicznych. Przedstawione powyżej możliwości zastosowania wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w muszlach małży i ślimaków pochodzących ze zbiorników śródlądowych zachęcają do uzupełnienia tej luki.

LITERATURA

- Abell, P.I. 1982. Palaeoclimates at Lake Turkana, Kenya, from oxygen isotope ratios of gastropod shells. *Nature* 297: 321–323.
- Abell, P.I., Williams, M.A.J. 1989. Oxygen and carbon isotope ratios in gastropod shells as indicators of paleoenvironments in the afar region of Ethiopia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 74: 265–278.
- Aldridge, D.C. 1999. The Morphology, Growth and Reproduction of Unionidae (Bivalvia) in a Fenland Waterway. *Journal of Molluscan Studies* 65, 47–60.
- Andrus, C.F.T. 2011. Shell midden sclerochronology. *Quaternary Science Reviews* 30: 2892–2905.
- Apolinarska, K., Hammarlund, D. 2009. Multi-component stable isotope records from Late Weichselian and early Holocene lake sediments at Imiołki, Poland: palaeoclimatic and methodological implications. *Journal of Quaternary Science* 24: 948–959.
- Apolinarska, K., Kurawska, A. 2020. Can stable isotopes of carbon and oxygen be used to determine the origin of freshwater shells used in Neolithic ornaments from Central Europe? *Archaeological and Anthropological Sciences* 12: 15.
- Apolinarska, K., Pelechaty, M. 2017. Inter- and intra-specific variability in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of freshwater gastropod shells from Lake Lednica, western Poland. *Acta Geologica Polonica* 67: 441–458.
- Apolinarska, K., Pelechaty, M., Kossler, A. 2015. Within-sample variability of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of freshwater gastropod shells and the optimum number of shells to measure per sediment layer in the Paddenluch palaeolacustrine sequence, Germany. *Journal of Paleolimnology* 54: 305–323.
- Apolinarska, K., Pelechaty, M., Pronin, E. 2016. Discrepancies between the stable isotope compositions of water, macrophyte carbonates and organics, and mollusc shells in the littoral zone of a charophyte-dominated lake (Lake Lednica, Poland). *Hydrobiologia* 768: 1–17.
- Apolinarska, K., Pleskot, K., Pelechata, A., Migdalek, M., Pelechaty, M. 2021. Seasonal deposition of authigenic calcite out of isotopic equilibrium with DIC and water, and implications for paleolimnological studies. *Journal of Paleolimnology* 66: 41–53.
- Apolinarska, K., Woszczyk, M., Obremska, M. 2012. Late Weichselian and Holocene palaeoenvironmental changes in northern Poland based on the Lake Skrzynka record. *Boreas* 41: 292–307.
- Baroni, C., Zanchetta, G., Fallick, A.E., Longinelli, A. 2006. Mollusca stable isotope record of a core from Lake Frassino, northern Italy: hydrological and climatic changes during the last 14 ka. *The Holocene* 16: 827–837.
- Bar-Yosef Mayer, D.E., Leng, M.J., Aldridge, D.C., Arrowsmith, C., Gümüş, B.A., Sloane, H.J. 2012. Modern and early-middle Holocene shells of the freshwater mollusc *Unio*, from Çatalhöyük in the Konya Basin, Turkey: preliminary palaeoclimatic implications from molluscan isotope data. *Journal of Archaeological Science* 39: 76–83.
- Bowen, G.J., Wilkinson, B. 2002. Spatial distribution of $\delta^{18}\text{O}$ in meteoric precipitation. *Geology* 30(4): 315–318.
- Böttger, T., Hiller, A., Junge, F.W., Litt, T., Mania, D., Scheele, N. 1998. Late Glacial stable isotope record, radiocarbon stratigraphy, pollen and mollusc analyses from the Geisental area, Central Germany. *Boreas* 27: 88–100.
- Burchell, M., Cannon, A., Hallmann, N., Schwarcz, H.P., Schöne, B.R. 2013. Inter-site variability in the season of shellfish collection on the central coast of British Columbia. *Journal of Archaeological Science* 40: 626–636.
- Çakırlar, C., Şeşen, R. 2013. Reading between the lines: $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ isotopes of *Unio elongatulus* shell increments as proxies for local palaeoenvironments in mid-Holocene northern Syria. *Archaeological and Anthropological Sciences* 5: 85–94.
- Clayton, R.N., Degens, E.T. 1959. Use of carbon isotope analyses of carbonates for differentiating fresh-water and marine sediments. *American Association of Petroleum Geologists Bulletins* 43: 890.
- Choiński, A. 2000. *Jeziora kuli ziemskiej*. Warszawa.
- Cohen, A.S. 2003. *Paleolimnology. The history and evolution of lake systems*. New York.
- Craig, H. 1965. The measurement of oxygen isotope temperatures, (w:) E. Tongiorgi (red.), *Stable isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*. Spoleto, 161–182.
- Dansgaard, W. 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16: 436–468.
- Dettman, D.L., Reische, A.K., Lohmann, K.C. 1999. Controls on the stable isotope composition of seasonal growth bands in aragonitic fresh-water bivalves (unionidae). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63: 1049–1057.
- Duliński, M., Florkowski, T., Grabczak, J., Różański, K. 2001. 25 lat systematycznych pomiarów składu izotopowego opadów na terenie Polski. *Przegląd Geologiczny* 49: 250–256.

- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H.A., Urey, H.C. 1953. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *GSA Bulletin* 64: 1315–1326.
- Epstein, S., Lowenstam, H.A. 1953. Temperature-Shell-Growth Relations of Recent and Interglacial Pleistocene Shoal-Water Biota from Bermuda. *The Journal of Geology* 61: 424–438.
- Escobar, J., Curtis, J., Brenner, M., Hodell, D., Holmes, J. 2010. Isotope measurements of single ostracod valves and gastropod shells for climate reconstruction: evaluation of within-sample variability and determination of optimum sample size. *Journal of Paleolimnology* 43: 921–938.
- Falniowski, A. 1990. Anatomical characters and SEM structure of radula and shell in the species-level taxonomy of freshwater prosobranchs (Mollusca: Gastropoda: Prosobranchia): a comparative usefulness study. *Folia Malacologica* 4: 53–142.
- Folk, R.L., Pray, L.C., Murray, R.C., 1965. *Some Aspects of Recrystallization in Ancient Limestones I, Dolomitization and Limestone Diagenesis*. Tulsa.
- Fritz, P., Poplawski, S. 1974. ^{18}O and ^{13}C in the shells of freshwater molluscs and their environments. *Earth and Planetary Science Letters* 24: 91–98.
- Geist, J., Auerswald, K., Boom, A., 2005. Stable carbon isotopes in freshwater mussel shells: Environmental record or marker for metabolic activity? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69: 3545–3554.
- Goewert, A., Surge, D., Carpenter, S.J., Downing, J. 2007. Oxygen and carbon isotope ratios of *Lampsilis cardium* (Unionidae) from two streams in agricultural watersheds of Iowa, USA. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 252: 637–648.
- Hammarlund, D., Aravena, R., Barnekow, L., Buchardt, B., Posner, G. 1997. Multi-component carbon isotope evidence of early Holocene environmental change and carbon-flow pathways from a hard-water lake in northern Sweden. *Journal of Paleolimnology* 18: 219–233.
- Hammarlund, D., Björck, S., Buchardt, B., Israelson, C., Thomssen, C.T. 2003. Rapid hydrological changes during the Holocene revealed by stable isotope records of lacustrine carbonates from Lake Igelsjön, southern Sweden. *Quaternary Science Reviews* 22: 353–370.
- Hammarlund, D., Buchardt, B. 1996. Composite stable isotope records from a Late Weichselian lacustrine sequence at Graenge, Lolland, Denmark: Evidence of Allerød and Younger Dryas environments. *Boreas* 25: 8–22.
- Hammarlund, D., Edwards, T.W.D., Björck, S., Buchardt, B., Wohlfarth, B. 1999. Climate and environment during the Younger Dryas (GS-1) as reflected by composite stable isotope records of lacustrine carbonates at Torreberga, southern Sweden. *Journal of Quaternary Science* 14: 17–28.
- Hoefs, J.H. 2015. *Stable isotope geochemistry*, 7 ed. Switzerland.
- Jones, M.D., Leng, M.J., Eastwood, W.J., Keen, D.H., Turney, C.S.M. 2002. Interpreting stable-isotope records from freshwater snail-shell carbonate: a Holocene case study from Lake Gölhisar, Turkey. *The Holocene* 12: 629–634.
- Kaandorp, R.J.G., Vonhof, H.B., Del Busto, C., Wesselingh, F.P., Ganssen, G.M., Marmól, A.E., Romero Pittman, L., van Hinte, J.E. 2003. Seasonal stable isotope variations of the modern Amazonian freshwater bivalve *Anodontites trapesialis*. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 194: 339–354.
- Kato, K., Wada, H., Fujioka, K. 2003. The application of chemical staining to separate calcite and aragonite minerals for micro-scale isotopic analyses. *Geochemical Journal* 37: 291–297.
- Keeling, C.D. 1979. The Suess effect: ^{13}C - ^{14}C interrelations. *Environment International* 2: 229–300.
- Keith, M.L., Weber, J.N. 1964. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28: 1787–1816.
- Kim, S.-T., O'Neil, J.R. 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 3461–3475.
- Kurzawska, A., Apolinarska, K., Silska, P., Sobkowiak-Tabaka, I., Rennwanz, J. 2021. Garbage, Storage or a Mussel Oven? a Case Study of a Shell Midden from Western Poland. *Environmental Archaeology*: 1–17 (published online: 11 Aug 2021).
- Leng, M.J., Lamb, A.L., Lamb, H.F., Telford, R.J. 1999. Palaeoclimatic implications of isotopic data from modern and early Holocene shells of the freshwater snail *Melanooides tuberculata*, from lakes in the Ethiopian Rift Valley. *Journal of Paleolimnology* 21: 97–106.
- Leng, M.J., Lewis, J.P. 2016. Oxygen isotopes in Molluscan shell: Applications in environmental archaeology. *Environmental Archaeology* 21: 295–306.
- Leng, M.J., Marshall, J.D. 2004. Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives. *Quaternary Science Reviews* 23: 811–831.
- Mannino, M.A., Spiro, B.F., Thomas, K.D. 2003. Sampling shells for seasonality: oxygen isotope analysis on shell carbonates of the inter-tidal gastropod *Monodonta lineata* (da Costa) from populations across its modern range and from a Mesolithic site in southern Britain. *Journal of Archaeological Science* 30: 667–679.
- Mannino, M.A., Thomas, K.D., Leng, M.J., Di Salvo, R., Richards, M.P. 2011. Stuck to the shore? Investigating prehistoric hunter-gatherer subsistence, mobility and territoriality in a Mediterranean coastal landscape through isotope analyses on marine mollusc shell carbonates and human bone collagen. *Quaternary International* 244: 88–104.
- McConnaughey, T. 1989. ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53: 151–162.

- McConnaughey, T., Gillikin, D. 2008. Carbon isotopes in mollusk shell carbonates. *Geo-Marine Letters* 28: 287–299.
- Prendergast, A.L., Schöne, B.R. 2017. Oxygen isotopes from limpet shells: Implications for palaeothermometry and seasonal shellfish foraging studies in the Mediterranean. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 484: 33–47.
- Pendergast A., Stevens R.E. 2013. Molluscs (Isotopes): analyses in environmental archaeology, (w:) C. Smith (red.), *Encyclopedia of Global Archaeology*. New York.
- Piet, V. 2007. The need to correct for the Suess effect in the application of $\delta^{13}\text{C}$ in sediment of autotrophic Lake Tanganyika, as a productivity proxy in the Anthropocene. *Journal of Paleolimnology* 37: 591–602.
- Pietruczuk, J., Wojciechowski, A. 2020. Human- and climate-induced changes of mollusc assemblages of millpond deposits in the valley of Jarosławianka Stream (Poland). *Folia Malacologica* 28: 311–325.
- Piotrowska, N., Hałas, S. 2009. Zmiany składu izotopowego węgla i tlenu w jeziorze Wigry jako źródło informacji paleoklimatycznych., in: Rutkowski, J., Krzysztowiak, L. (red.), *Lake Wigry History of the lake in the light of geological and palaeoecological studies*. Suwałki, 157–166.
- Pronin, E., Pelechaty, M., Apolinarska, K., Pukacz, A. 2018. Oxygen stable isotope composition of carbonate encrustations of two modern, widely distributed, morphologically different charophyte species. *Hydrobiologia* 809: 41–52.
- Ricken, W., Steuber, T., Freitag, H., Hirschfeld, M., Niedenzu, B. 2003. Recent and historical discharge of a large European river system – oxygen isotopic composition of river water and skeletal aragonite of Unionidae in the Rhine. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 193: 73–86.
- Romanek, C.S., Grossman, E.L., Morse, J.W. 1992. Carbon isotope fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 419–430.
- Rubino M., Etheridge D.M., Jenk T.M., Blunier T., Francey R.J., Trudinger C.M., Allison C.E., Battle M.O., Langenfelds R.L., Steele L.P., Curran M., Bender M., White J.W.C. 2013. A revised 1000 year atmospheric $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂ record from Law Dome and South Pole, Antarctica. *Journal of geophysical research. Atmospheres* 118: 8482–8499.
- Sakalauskaite, J., Andersen, S.H., Biagi, P., Borrello, M.A., Cocquerez, T., Colonese, A.C., Dal Bello, F., Girod, A., Heumüller, M., Koon, H., Mandili, G., Medana, C., Penkman, K.E., Plasseraud, L., Schlichtherle, H., Taylor, S., Tokarski, C., Thomas, J., Wilson, J., Marin, F., Demarchi, B. 2019. 'Palaeoshellomics' reveals the use of freshwater mother-of-pearl in prehistory. *Elife* 8.
- Schöll-Barna, G., Demény, A., Serlegi, G., Fábíán, S., Sümeği, P., Fórizs, I., Bajnóczi, B. 2012. Climatic variability in the Late Copper Age: stable isotope fluctuation of prehistoric *Unio pictorum* (Unionidae) shells from Lake Balaton (Hungary). *Journal of Paleolimnology* 47: 87–100.
- Schöne, B.R., Dunca, E., Mutvei, H., Norlund, U. 2004. A 217-year record of summer air temperature reconstructed from freshwater pearl mussels (*M. margaritifera*, Sweden). *Quaternary Science Reviews* 23: 1803–1816.
- Schöne, B.R., Fiebig, J. 2009. Seasonality in the North Sea during the Allerød and Late Medieval Climate Optimum using bivalve sclerochronology. *International Journal of Earth Sciences* 98: 83–98.
- Schöne, B.R., Gillikin, D.P. 2013. Unraveling environmental histories from skeletal diaries – Advances in sclerochronology. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 373: 1–5.
- Shanahan, T.M., Pigati, J.S., Dettman, D.L., Quade, J. 2005. Isotopic variability in the aragonite shells of freshwater gastropods living in springs with nearly constant temperature and isotopic composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69: 3949–3966.
- Sobkowiak-Tabaka, I., Kubiak-Martens, L., Okuniewska-Nowaczyk, I., Ratajczak-Szczerba, M., Kurzawska, A., Kufel-Diakowska, B. 2018. Reconstruction of the Late Glacial and Early Holocene landscape and human presence in Lubrza, Western Poland, on the basis of multidisciplinary analyses. *Environmental Archaeology* 23: 123–136.
- Stuiver, M. 1970. Oxygen and carbon isotope ratios of freshwater carbonates as climatic indicators. *Journal of Geophysical Research (1896-1977)* 75: 5247–5257.
- Szymanek, M. 2014. Environmental changes of the Mazovian (Holsteinian/~MIS 11) palaeolake near Szymanowo (eastern Poland) in the light of malacological analysis. *Acta Geologica Polonica* 64: 249–260.
- Szymanek, M. 2016. Stable isotope composition of the Holsteinian (MIS 11) freshwater snail *Valvata piscinalis* (O.F. Müller, 1774) from eastern Poland and its palaeoenvironmental implications. *Journal of Quaternary Science* 31: 622–630.
- Szymanek, M., Bińka, K., Nitychoruk, J. 2016. Stable ^{18}O and ^{13}C isotope records of *Viviparus diluvianus* (Kunth, 1865) shells from Holsteinian (MIS 11) lakes of eastern Poland as palaeoenvironmental and palaeoclimatic proxies. *Boreas* 45: 109–121.
- Taft, L., Mischke, S., Wiechert, U., Leipe, C., Rajabov, I., Riedel, F. 2014. Sclerochronological oxygen and carbon isotope ratios in *Radix* (Gastropoda) shells indicate changes of glacial meltwater flux and temperature since 4,200 cal yr BP at Lake Karakul, eastern Pamirs (Tajikistan). *Journal of Paleolimnology* 52: 27–41.
- Tarutani, T., Clayton, R.N., Mayeda, T.K. 1969. The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33: 987–996.
- Urey, H.C., Lowenstam, H.A., Epstein, S., Mckinney, C.R. 1951. Measurement of paleotemperatures and temperatures

- of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and the Southeastern United States. *GSA Bulletin* 62: 399–416.
- Verburg, P. 2007. The need to correct for the Suess effect in the application of $\delta^{13}\text{C}$ in sediment of autotrophic Lake Tanganyika, as a productivity proxy in the Anthropocene. *Journal of Paleolimnology* 37: 591–602.
- Verdegaal, S., Troelstra, S.R., Beets, C.J., Vonhof, H.B. 2005. Stable isotopic records in unionid shells as a palaeoenvironmental tool. *Netherlands Journal of Geosciences* 84: 403–408.
- Versteegh, E.A.A., Troelstra, S.R., Vonhof, H.B.B. Kroon, D. 2009. Oxygen isotope composition of bivalve seasonal growth increments and ambient water in the Rivers Rhine and Meuse. *Palaos* 24: 497–504.
- von Grafenstein, U., Eicher, U., Erlenkeuser, H., Ruch, P., Schwander, J., Ammann, B. 2000. Isotope signature of the Younger Dryas and two minor oscillations at Gerzensee (Switzerland): palaeoclimatic and palaeolimnologic interpretation based on bulk and biogenic carbonates. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 159: 215–229.
- von Grafenstein, U., Erlenkeuser, H., Trimborn, P. 1999. Oxygen and carbon isotopes in modern fresh-water ostracod valves: assessing vital offsets and autecological effects of interest for palaeoclimate studies. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 148: 133–152.
- Wurster, C., Patterson, W. 2001. Seasonal variation in stable oxygen and carbon isotope values recovered from modern lacustrine freshwater mollusks: paleoclimatological implications for sub-weekly temperature records. *Journal of Paleolimnology* 26: 205–218.
- Yu, Z., 2000. Ecosystem response to Lateglacial and early Holocene climate oscillations in the Great Lakes region of North America. *Quaternary Science Reviews* 19: 1723–1747.
- Zanchetta, G., Bonadonna, F.P., Leone, G., 1999. A 37-meter Record of Paleoclimatological Events from Stable Isotope Data on Continental Molluscs in Valle di Castiglione, Near Rome, Italy. *Quaternary Research* 52: 293–299.
- Zawiska, I., Apolinarska, K., Woszczyk, M., 2019. Holocene climate vs. catchment forcing on a shallow, eutrophic lake in eastern Poland. *Boreas* 48: 166–178.

